

Bomba calorimétrica

Antes de comenzar

Asegúrate de que sabes responder a estas preguntas antes de iniciar las actividades:

- ¿Sabes qué es el calor específico de una sustancia? ¿Cuál es el del agua?
- ¿Qué diferencia hay entre calor liberado por el sistema y calor absorbido por el entorno?
- ¿Qué significa que una reacción sea exotérmica? ¿Qué signo tiene su entalpía?
- ¿Qué es la entalpía molar de combustión y en que unidades se expresa?
- ¿Qué relación hay entre la masa de una sustancia, su masa molar y el número de moles?

En una combustión realizada en una bomba calorimétrica, el agua del calorímetro aumenta su temperatura.

- ¿Qué signo tiene el calor absorbido por el agua?
- ¿Qué signo tendrá entonces el calor de reacción?

Introducción

La bomba calorimétrica es un instrumento utilizado para medir el calor liberado durante una reacción de combustión. En este dispositivo se quema una pequeña muestra de combustible dentro de una cámara metálica sellada (la bomba) que está sumergida en una cantidad conocida de agua. El calor liberado por la reacción se transfiere al agua y al propio calorímetro, produciendo un aumento de temperatura que puede medirse con precisión.

A partir del aumento de temperatura y conociendo la capacidad calorífica total del sistema (agua + calorímetro) es posible calcular el calor liberado en la reacción. Esta técnica es ampliamente utilizada en química, bioquímica, ciencias de los alimentos y en diversas ramas de la ingeniería.

Es necesario señalar que en un calorímetro de bomba el proceso ocurre a volumen constante, por lo que el calor medido corresponde estrictamente al cambio de energía interna de combustión (ΔU_c). En las sustancias estudiadas en esta práctica, la diferencia entre los valores de ΔU_c y los de entalpía molar de combustión (ΔH_c) es pequeña. Nosotros trabajaremos

Bomba calorimétrica

con ΔU_c , aunque en algunos contextos educativos también puede utilizarse ΔH_c como aproximación.

Balance de energía

El calor liberado por la reacción de combustión es absorbido por el agua y por el propio calorímetro. Por tanto, podemos escribir el balance energético del sistema como:

$$Q_{\text{reac}} = -(Q_{\text{agua}} + Q_{\text{cal}}) \quad (1)$$

donde:

$$Q_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} \cdot \Delta T \quad (2)$$

$$Q_{\text{cal}} = K \cdot \Delta T \quad (3)$$

y por tanto:

$$Q_{\text{reac}} = -(m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} + K) \cdot \Delta T \quad (4)$$

Como hemos dicho, en un calorímetro de bomba medimos el calor de reacción a volumen constante, es decir:

$$Q_{\text{reac}} = n \cdot \Delta U_c \quad (5)$$

La relación exacta entre la entalpía de combustión (ΔH_c) y la energía interna de combustión (ΔU_c) viene dada por:

$$\Delta H_c = \Delta U_c + \Delta n_{\text{gas}} RT$$

donde Δn_{gas} es la variación en el número de moles de sustancias gaseosas entre productos y reactivos, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

En este simulador, la temperatura de equilibrio térmico final es siempre muy inferior a 100 °C, lo que garantiza que el agua producida en la combustión se encuentra en estado líquido. Por tanto, el agua **no**

Bomba calorimétrica

contribuye al término $\Delta n_{\text{gas}}RT$. Para las sustancias estudiadas en esta práctica, el valor de $\Delta n_{\text{gas}}RT$ es inferior al 0.4 % del valor absoluto del calor de combustión, por lo que la diferencia entre los valores de ΔH_c y ΔU_c puede considerarse despreciable y podemos utilizar la aproximación:

$$\Delta H_c \approx \Delta U_c$$

No obstante, dado que en un calorímetro de bomba la magnitud físicamente asociada a la medida es ΔU_c , en esta práctica utilizaremos preferentemente esta magnitud.

Donde:

- **m_{agua}** = masa de agua (g)
- **C_{agua}** = calor específico del agua ($4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
- **K** = capacidad calorífica del calorímetro ($\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$)
- **ΔT** = incremento de temperatura medido.
- **n** = cantidad de sustancia en el reactor (mol).
- **ΔU_c** = energía interna molar de combustión de la sustancia.
- **ΔH_c** = entalpía molar de combustión.

Así, con el calorímetro de bomba podemos calcular cuánto calor ha sido liberado por la reacción o la energía interna molar de combustión.

Actividad 1: Calibración del instrumento

Con el termómetro de la bomba calorimétrica podemos medir el aumento de temperatura que experimenta el agua pero la energía liberada en la combustión no se emplea íntegramente en aumentar la temperatura del agua sino que parte de ella es absorbida por el propio reactor, por el agitador y por el propio calorímetro.

Este hecho nos obliga a realizar una calibración previa que consiste en determinar la capacidad calorífica (o equivalente energético) del instrumento. Esto se hace quemando una sustancia cuyo calor de combustión sea conocido con gran precisión.

Por lo general se utiliza el **ácido benzoico** como sustancia patrón porque su combustión es completa y reproducible. El NIST (National Institute of

Bomba calorimétrica

Standards and Technology) certifica una energía interna molar de combustión $\Delta U_c = -3226.8 \text{ kJ/mol}$.

Objetivo:

El objetivo de la calibración de una bomba calorimétrica es determinar experimentalmente la constante K del calorímetro, que representa la capacidad calorífica total del sistema bomba + accesorios, mediante la combustión de ácido benzoico. Una vez obtenido este valor, podrá utilizarse posteriormente en la determinación de los calores de combustión de otras sustancias disponibles en el simulador.

Configuración inicial y procedimiento:

- Selecciona ácido benzoico en el simulador.
- Ajusta una masa de ácido benzoico, por ejemplo de 2.00 g.
- Pon la masa de agua, por ejemplo a 750 g.
- Enciende el agitador.
- Inicia la combustión y registra el aumento total de temperatura $\Delta T = T_f - T_i$.

Una vez finalizado el proceso ya dispones de todos los datos necesarios para calcular la constante del calorímetro K. Para ello puedes utilizar la expresión:

$$K = \frac{-\Delta U_c \cdot m_{comb}}{\Delta T \cdot M_{comb}} - m_{agua} \cdot C_{agua} \quad (6)$$

Escribe todos tus cálculos a continuación:

Realiza al menos 3 ensayos con diferentes masas de ácido benzoico y de agua, calcula el valor de K en cada caso y anota los resultados en la tabla siguiente:

Calibración del instrumento con ácido benzoico						
Ensayo	m_{comb} (g)	m_{agua} (g)	T_i (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	K (J/°C)

Bomba calorimétrica

1						
2						
3						

El valor medio que has obtenido para K es tu resultado: $K = \underline{\hspace{2cm}}$

- a) El valor real utilizado en el simulador es $K = 1800 \text{ J/}^\circ\text{C}$. Calcula el % de error cometido en tu cálculo.

NOTA: En las siguientes actividades puedes utilizar como valor de K el que has obtenido si el error no es superior al 1 %. De lo contrario, utiliza el valor con el que trabaja el simulador ($K = 1800 \text{ J/}^\circ\text{C}$).

Actividad 2: Influencia de la masa de agua

Procedimiento:

- Coloca en el reactor 0.50 g de naftaleno.
- Pon 750 g de agua en el calorímetro.
- Enciende el agitador.
- Inicia la combustión y registra las temperaturas inicial y final.

Anota en la tabla siguiente los resultados y repite el experimento con las siguientes masas de agua:

Combustible: 0.50 g de naftaleno			
Masa de agua (g)	Temperatura inicial ($^\circ\text{C}$)	Temperatura final ($^\circ\text{C}$)	ΔT ($^\circ\text{C}$)
750			
850			
950			

Realiza el mismo proceso con 1.00 g de naftaleno y anota los resultados en la tabla siguiente:

Bomba calorimétrica

Combustible: 1.00 g de naftaleno			
Masa de agua (g)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	ΔT (°C)
750			
850			
950			

- Explica brevemente cómo afecta la masa de agua al incremento de temperatura.
- ¿Encuentras algún patrón que relacione la cantidad de combustible con la variación de temperatura?
- Relaciona tus resultados con la ecuación $\Delta T = Q / (m \cdot c + K)$ y explica por qué, si el calor liberado por la combustión es el mismo, el incremento de temperatura cambia al variar la masa de agua.

Actividad 3: La importancia de la agitación

Procedimiento:

- Selecciona una sustancia combustible.
- Pon una cantidad en el reactor, por ejemplo 1.50 g.
- Ajusta la masa de agua, por ejemplo a 750 g.

Realiza la combustión de la sustancia con el agitador apagado y anota la variación de temperatura. Seguidamente repite el proceso con el agitador encendido.

	Agitador encendido	Agitador apagado
ΔT (°C)		

- ¿Qué ocurre con la temperatura final si no utilizamos el agitador?
- ¿Por qué el aumento de temperatura medido es menor cuando no se utiliza el agitador?

Bomba calorimétrica

c) ¿Qué repercusión tiene olvidar encender el agitador en el cálculo del calor de combustión de una sustancia?

Actividad 4: Cálculo de la energía interna molar de combustión

En esta actividad calcularemos la energía interna molar de combustión de distintos combustibles usando los datos experimentales obtenidos.

Introducción:

Recuerda que en una bomba calorimétrica, la magnitud que se obtiene de forma directa es la energía interna molar de combustión (ΔU_c), es decir, la energía liberada al quemar 1 mol de sustancia a volumen constante. Por tanto:

$$\Delta U_c = \frac{Q_{\text{reac}}}{n} \quad (7)$$

donde Q_{reac} (J) es el calor liberado por la reacción de combustión y n es la cantidad de sustancia (mol).

Sustituyendo en la ecuación (7) el valor de Q_{reac} de la ecuación (4) tenemos:

$$\Delta U_c = \frac{-(m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} + K) \cdot \Delta T \cdot M_{\text{comb}}}{m_{\text{comb}}} \quad (8)$$

ya que $n_{\text{comb}} = \frac{m_{\text{comb}}}{M_{\text{comb}}}$ donde M_{comb} es la masa molar de la sustancia usada como combustible.

- Recuerda que $c_{\text{agua}} = 4.18 \text{ J/g}\cdot\text{°C}$.
- Usa el valor experimental de K obtenido en la calibración si su error es $\leq 1\%$. En caso contrario, usa $K=1800 \text{ J/°C}$ que es el valor que usa en el simulador.

Dado que las reacciones de combustión son exotérmicas, los valores de **ΔU_c que obtendrás serán siempre negativos.**

Bomba calorimétrica

Procedimiento:

Esta actividad está pensada para trabajar en grupos y repartir los combustibles entre sus miembros. (Sigue las indicaciones de tu profesor/a o ponte de acuerdo con tus compañeros para repartir los combustibles que estudiará cada grupo)

- Selecciona cada combustible.
- Ajusta la masa de la muestra que vamos a quemar y la masa de agua del calorímetro.
- Enciende el agitador.
- Procede a la combustión de la muestra.

Anota las condiciones iniciales de cada ensayo, realiza los cálculos y anota tus resultados en la tabla siguiente:

Combustible	Fórmula molecular	m_{comb} (g)	m_{agua} (g)	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	ΔT (°C)	ΔU_c (kJ/mol)
Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$						
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$						
Propano	C_3H_8						
n-Octano	C_8H_{18}						
Benceno	C_6H_6						
Naftaleno	$C_{10}H_8$						
Metanol	CH_4O						
Etanol	C_2H_6O						
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$						
Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$						

En la Actividad 3 se observó que, si no se utiliza el agitador, el incremento de temperatura medido es menor.

- Si en estas condiciones calcularas ΔU_c utilizando la ecuación del calorímetro, ¿el valor obtenido sería mayor o menor (en valor absoluto) que el real? Explica tu razonamiento.

Una vez finalizada la actividad se procederá a la puesta en común de los resultados obtenidos por cada grupo señalando las posibles discrepancias

Bomba calorimétrica

y, en su caso, analizando las posibles causas de las mismas (como redondeos, uso de K, y el sesgo si no se agita, etc.).

Actividad 5: Comparación entre ΔU_c y ΔH_c

Introducción

Como hemos dicho, en una bomba calorimétrica el proceso ocurre a volumen constante, por lo que la magnitud que medimos es ΔU_c . Sin embargo, en las tablas y manuales de química es más frecuente que aparezca la entalpía molar de combustión ΔH_c .

Ya hemos visto que la relación entre ambas magnitudes viene dada por:

$$\Delta H_c = \Delta U_c + \Delta n_{\text{gas}}RT \quad (9)$$

donde:

- Δn_{gas} es la variación en el número de moles de sustancias gaseosas entre productos y reactivos.
- R es la constante de los gases ideales.
- T es la temperatura absoluta.

En esta práctica consideraremos que el agua formada en la combustión se encuentra en estado líquido, por lo que no contribuye al valor de Δn_{gas} .

Objetivo:

En el balance energético decíamos que, para las sustancias que estudiamos con el simulador, los valores de ΔU_c y ΔH_c son muy parecidos y que podíamos dar por válida la aproximación:

$$\Delta H_c \approx \Delta U_c$$

El objetivo de esta actividad es comprobar que esta aproximación es correcta.

Bomba calorimétrica

Procedimiento

Esta actividad también está pensada para trabajar en grupos y repartir los combustibles entre sus miembros. (Sigue las indicaciones de tu profesor/a o ponte de acuerdo con tus compañeros para repartir los combustibles que estudiará cada grupo).

1. Escribe la reacción de combustión de la sustancia indicando la fase en la que se encuentran los reactivos y los productos y comprueba que está correctamente ajustada.
2. Determina el valor de Δn_{gas} (recuerda que el H_2O que se produce debes considerarla en fase líquida).
3. Calcula el término $\Delta n_{\text{gas}}RT$ tomando $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ y $T = 298 \text{ K}$.
4. A partir de la ecuación (9), calcula el valor de ΔH_c utilizando para ΔU_c los valores que has obtenido en la Actividad 4.
5. Calcula el porcentaje de diferencia relativa entre ΔU_c y ΔH_c usando la expresión:

$$\text{diferencia relativa (\%)} = \frac{|\Delta H_c - \Delta U_c|}{|\Delta H_c|} \cdot 100 \quad (10)$$

Anota los resultados en la tabla siguiente:

Compuesto	Estado	ΔU_c (kJ/mol)	Δn_{gas} (mol)	ΔH_c (kJ/mol)	Diferencia relativa (%)
Ácido benzoico	Sólido				
Ácido oleico	Líquido				
Propano	Gas				
n-Octano	Líquido				
Benceno	Líquido				

Bomba calorimétrica

Compuesto	Estado	ΔU_c (kJ/mol)	Δn_{gas} (mol)	ΔH_c (kJ/mol)	Diferencia relativa (%)
Naftaleno	Sólido				
Metanol	Líquido				
Etanol	Líquido				
Glucosa	Sólido				
Sacarosa	Sólido				

a) ¿En qué casos la diferencia entre ΔU_c y ΔH_c es mayor?

b) Explica por qué, en esta práctica, puede aceptarse la aproximación $\Delta h_c \approx \Delta U_c$.

Actividad 6: Comprobar la relación lineal entre la masa del combustible y la variación de la temperatura

Introducción

El modelo térmico utilizado en el simulador se basa en:

$$\Delta T = \frac{-n \Delta U_c}{m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} + K} \quad (11)$$

y como: $n = \frac{m_{\text{comb}}}{M_{\text{comb}}}$ si sustituimos, se obtiene:

$$\Delta T = \left(\frac{-\Delta U_c}{M_{\text{comb}} (m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} + K)} \right) m_{\text{comb}} \quad (12)$$

Si mantenemos constantes la masa de agua y la constante del calorímetro, se cumple que:

Bomba calorimétrica

$$\Delta T = a \cdot m_{comb} \quad (13)$$

Es decir, que si representamos ΔT frente a m_{comb} , **a** representa la pendiente o, dicho de otra forma, el incremento de temperatura debe ser directamente proporcional a la masa de combustible.

Procedimiento

- Selecciona un combustible (por ejemplo, etanol o naftaleno).
- Fija la masa de agua en 750 g.
- Enciende el agitador.
- Realiza seis ensayos con distintas masas de combustible:
 - 0.25 g
 - 0.50 g
 - 0.75 g
 - 1.00 g
 - 1.25 g
 - 1.50 g
- Registra las temperaturas inicial y final y calcula ΔT en cada caso.

Masa de combustible (g)	Temp. inicial (°C)	Temp. final (°C)	ΔT (°C)
0.25			
0.50			
0.75			
1.00			
1.25			
1.50			

Bomba calorimétrica

Análisis de los resultados

1. Representa gráficamente ΔT frente a m_{comb} .
2. ¿La relación es lineal?
3. Traza la recta que mejor se ajuste a todos ellos y determina su pendiente. Este es el valor de tu pendiente experimental:

$$\text{pendiente}_{\text{exp}}$$

4. ¿Qué significado físico tiene la pendiente?

Comparación con el modelo teórico

Según el modelo del simulador, la pendiente teórica para una masa de agua fija vale:

$$\text{pendiente}_{\text{teo}} = \frac{-\Delta U_c}{M_{\text{comb}} \cdot (m_{\text{agua}} \cdot c_{\text{agua}} + K)} \quad (14)$$

- Calcula el valor de la pendiente teórica.
- Calcula el porcentaje de error entre el valor experimental y el teórico.

$$\% \text{ error} = \frac{|\text{pendiente}_{\text{exp}} - \text{pendiente}_{\text{teo}}|}{|\text{pendiente}_{\text{teo}}|} \cdot 100 \quad (15)$$

Discusión:

- ¿Cómo cambiaría la pendiente de la recta si en lugar de 750 g utilizáramos 1000 g de agua?
- ¿Seguiría siendo lineal la relación?
- ¿En qué condiciones podría dejar de cumplirse esta proporcionalidad en un experimento real?

Bomba calorimétrica

Actividades opcionales de ampliación

Las siguientes actividades no requieren volver al simulador: trabajan exclusivamente con los datos que ya has obtenido en las actividades 4 y 5. Puedes realizarlas todas o solo las que te indique tu profesor/a.

Actividad A: Valor energético de los alimentos

En nutrición, el valor energético de los alimentos se estima mediante la **regla de Atwater o regla 4-9-4**, que asigna a cada macronutriente un valor energético medio por gramo:

Macronutriente	Valor energético (kcal/g)
Hidratos de carbono	4
Grasas	9
Proteínas	4

Estos valores son promedios aproximados que tienen en cuenta que no toda la energía química de los alimentos es aprovechada por el organismo, a diferencia de lo que ocurre en una combustión completa en la bomba calorimétrica.

A1: Comparación con los datos del simulador

A partir del calor molar de combustión de la glucosa y la sacarosa obtenidos en la Actividad 5, calcula su valor energético en kcal/g y compáralo con el valor que asigna la regla 4-9-4 a los hidratos de carbono.

- ¿Coinciden los valores? ¿A qué se debe la diferencia?
- ¿Por qué crees que el organismo no aprovecha toda la energía que mediría una bomba calorimétrica?

Recuerda: $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$ y necesitarás usar la masa molar para pasar tus datos de kJ/mol a kJ/g

Bomba calorimétrica

A2: Etiqueta nutricional

Busca la etiqueta nutricional de un alimento que contenga los tres macronutrientes (por ejemplo, una barrita energética, un yogur con frutas o unas galletas) y anota los gramos de hidratos de carbono, grasas y proteínas por 100 g de producto.

- Aplica la regla 4-9-4 y calcula el valor energético teórico por 100 g.
- Compara tu resultado con el valor energético que figura en la etiqueta. ¿Coinciden? ¿Hay algún macronutriente que el fabricante pueda haber contabilizado de forma diferente?

A3: Reflexión final

- La grasa tiene un valor energético de 9 kcal/g frente a las 4 kcal/g de los hidratos de carbono. ¿Puedes explicar esta diferencia en términos del contenido en carbono e hidrógeno de cada tipo de molécula y de lo que has aprendido sobre calores de combustión en esta práctica?

Actividad B: Comparación de combustibles y huella de carbono

Usando los valores de ΔH_c obtenidos en la Actividad 5 para el metanol, el etanol, el propano y el n-octano, calcula para cada uno:

- La energía liberada por gramo de combustible (poder calorífico másico).
- Los gramos de CO_2 emitidos por cada MJ de energía producida.

Ordena los combustibles de menor a mayor impacto ambiental por unidad de energía y discute si el resultado coincide con lo que cabría esperar intuitivamente.

Actividad C: Eficiencia energética de biocombustibles

El bioetanol se obtiene por fermentación de la glucosa según la reacción:



Bomba calorimétrica

Usando los valores de ΔH_c de la glucosa y el etanol obtenidos en la Actividad 5:

- Calcula que fracción de la energía química de la glucosa se conserva en el etanol producido.
- ¿Tiene sentido energético producir bioetanol a partir de glucosa para usarlo como combustible? Razona tu respuesta.

Criterios de evaluación

Las tareas de esta práctica se agrupan en cinco categorías. Cada una se evalúa según los criterios siguientes:

Tipo de tarea	Nivel alto	Nivel medio	Nivel bajo
Cálculo numérico	Resultados numéricos, signos y unidades correctos, mostrando el desarrollo de los cálculos ordenadamente paso a paso.	Planteamiento conceptual correcto y desarrollado, pero contiene errores matemáticos de cálculo o carece de las unidades adecuadas finales.	Resultados incorrectos, ausencia de planteamiento, o presencia de errores de concepto básico que invalidan el proceso.
Tablas de datos	Todos los valores registrados, ΔT calculado correctamente en todos los casos.	Algún valor ausente o errores aislados en ΔT .	Tabla incompleta o errores sistemáticos en ΔT .
Representación gráfica	Ejes correctamente etiquetados con unidades, escala adecuada, recta de ajuste trazada sobre los puntos y pendiente correctamente determinada.	Gráfica correcta pero sin etiquetas completas, sin recta de ajuste o sin cálculo de la pendiente.	Gráfica incorrecta o ausente.

Bomba calorimétrica

Preguntas de reflexión	Respuesta razonada que nombra las leyes químicas subyacentes, conecta el resultado con la ecuación del modelo e interpreta el sentido físico (ej. de la pendiente o signos).	Respuesta correcta o justificada parcialmente, pero sin apoyarse explícitamente en el marco teórico o las leyes físico-químicas.	Respuesta incorrecta, superficial, ausente o que se limita a afirmar sin aportar justificación.
Trabajo en grupo (Actividad 4)	Resultados de todos los combustibles recogidos; discrepancias entre grupos identificadas y analizadas.	Resultados recogidos pero discrepancias no analizadas o mencionadas superficialmente.	Resultados incompletos o puesta en común no realizada.